

NO-, NO⁺- und N₂⁺-Emissionsspektren
im Schumanngebiet

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Paul Baer

aus Zürich und Vordemwald (Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.

1953

NO-, NO⁺- und N₂⁺-Emissionsspektren im Schumanngebiet

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Paul Baer

aus Zürich und Vordemwald (Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.

1953

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. MIESCHER
und Dr. P. HUBER.

Basel, den 3. März 1953.

Prof. Dr. P. HUBER
Dekan.



NO-, NO⁺- und N₂⁺-Emissionsspektren im Schumanngebiet

von P. Baer.

Abstract. The following results are obtained from emission spectra of a discharge in NO gas, partially with enriched N¹⁵ isotope: 1) A new band system (β') of the NO molecule in the region 2000—1550 Å forms a B' ($^2\Sigma$)— X^2II -transition. 2) Bands in the visible region are interpreted as B' ($^2\Sigma$)— B^2II system of NO. 3) Isotope shifts observed in the γ and ε bands of the NO molecule definitively show that these bands form two separate systems. 4) A new band system A^1II — $X^1\Sigma^+$ of the ion NO⁺ is found between 1700 and 1350 Å. 5) Isotope shifts observed in N₂⁺ bands settle the vibrational analysis of the $C^2\Sigma$ — $X^2\Sigma$ -system of the N₂⁺ ion.

I. Einleitung.

§ 1. Stickoxyd (NO) beginnt wenig oberhalb der Grenze des Schumanngebietes mit der (0,0)-Bande des γ -Systems bei 2264 Å intensiv zu absorbieren. TANAKA¹⁾ hat in neuerer Zeit das erstmals 1926 von LEIFSON aufgenommene kurzwellige Absorptionsspektrum mit Vakuumspektrographen genauer untersucht. Im Hinblick auf die von Raketenspektrographen²⁾ zu erwartenden Spektren des kurzwelligen Sonnenlichtes hat auch das NO-Spektrum erneut Interesse gewonnen³⁾. Die im Laboratorium beobachteten Banden sind als γ -, ε -, β - und δ -Banden in vier Systeme eingeordnet worden, die, wie Fig. 1 zeigt, Übergänge von vier angeregten Termen zum Grundzustand X^2II des NO-Moleküls bilden. HERZBERG und MUNDIE⁴⁾ schlugen 1940 vor, das ε -System mit dem γ -System, dessen Fortsetzung es zu bilden scheint, zu vereinigen und die anomalen Intensitäten der ε -Banden in Anlehnung an ähnliche Erscheinungen in den Spektren anderer Moleküle als durch Prädissoziation

verursachte scheinbare Intensitätszunahme zu deuten. Sie verneinten also die Existenz des $D^2\Sigma$ -Zustandes. GAYDON⁵⁾, MIGEOTTE und ROSEN⁶⁾ haben, hauptsächlich um diese Frage zu entscheiden, mit Quarzspektrographen das sich weit ins langwellige Ultraviolett erstreckende Emissionsspektrum, mit dem sich schon zahlreiche ältere Arbeiten befassen, erneut untersucht und kamen beide zur Ablehnung der HERZBERG-MUNDIESchen Hypothese, da dieselbe unplausible Diskontinuitäten sowohl der Vibrations- wie auch der

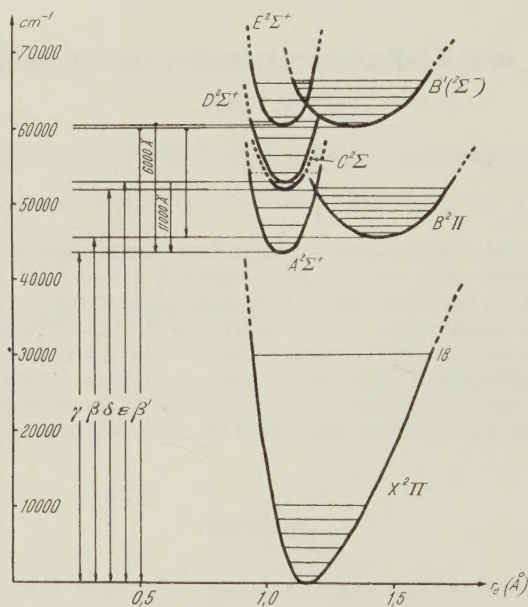


Fig. 1.

Termschema des NO-Moleküls.

Rotationskonstanten im $A^2\Sigma$ -Term erzeugt. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch die Arbeit von GERÖ, SCHMID und SZILY⁷⁾. Trotzdem glaubte TANAKA¹⁾, seine Absorptionsspektren im Sinne HERZBERG-MUNDIES deuten zu müssen, vor allem weil auf seinen Aufnahmen grosser Dispersion die ϵ -Banden diffus erschienen. Erst in allerletzter Zeit ist TANAKA⁸⁾, offenbar auf Grund neuer Aufnahmen, zur gegenteiligen Ansicht gelangt.

Das Emissionsspektrum von NO im Schumanngebiet scheint bis vor kurzem überhaupt nicht aufgenommen worden zu sein, obwohl es jede mit Luft betriebene Gasentladungslichtquelle am Vakuum-spektrographen mit Leichtigkeit erzeugt. BAER und MIESCHER⁹⁾

haben 1951 erstmals über Ergebnisse berichtet und insbesondere die Daten eines neuen von ihnen β' -System genannten Bandensystems mitgeteilt, das inzwischen auch von TANAKA*) und Mitarbeitern gefunden worden ist.

Alle bisher bekannten Bandensysteme des NO-Moleküls gehören dem System der Dubletterme an. Theoretisch und auch in Analogie zu den Beobachtungen im Spektrum des isoelektronischen O₂⁺ erwartet man im NO-Spektrum auch Quartettsysteme, da der aus den unangeregten Atomen nach den Zuordnungsregeln entstehende $4\P$ -Term nach MULLIKEN¹⁰⁾ verhältnismässig niedrig (4,5 eV) über dem $2\P$ Grundzustand liegen sollte. BERNSTEIN und HERZBERG¹¹⁾ konnten wider Erwarten trotz Verwendung enormer Absorptionsschichten (bis 28 Meteratmosphären) das Interkombinationssystem nicht finden, so dass möglicherweise dem NO angehörende Banden des Nachthimmelspektrums weiterhin ungedeutet bleiben (vgl. SWINGS¹²⁾). Das Interesse gilt deshalb in vermehrtem Masse auch den schwächeren im Emissionsspektrum von NO-Entladungen beobachteten Banden. Seit langem kennt man im sichtbaren Gebiet zahlreiche Banden. FEAST¹³⁾ hat kürzlich eine bisher zufolge scheinbarer Tripletstruktur dem NO⁺-Ion zugeschriebene kantenlose Bande bei 6000 Å mit grosser Dispersion untersucht und hat überzeugend gezeigt, dass dieselbe zum NO-Molekül gehört und einen $E-A$ -Übergang darstellt, wobei die Tripletstruktur zufolge sehr naher Übereinstimmung der Vibrations- und Rotationskonstanten eines neuen $E^2\Sigma$ -Terms mit den Konstanten des $A^2\Sigma$ -Terms der γ -Banden vorgetäuscht wird. Der D -Term, dessen Existenz in Frage gestellt worden ist, wird nach FEAST in ähnlicher Weise zur Deutung einer weiteren bei 11000 Å beobachteten NO-Bande ($D^2\Sigma-A^2\Sigma$) benötigt. Immerhin kann im Falle des Vorliegens starker Störungen die Möglichkeit, letztere Bande als reinen Schwingungsübergang innerhalb des $A^2\Sigma$ -Terms zu deuten, nicht ausgeschlossen werden. Eine Reihe schwächerer Banden im sichtbaren Spektrum sind von TANAKA und OGAWA¹⁴⁾ in wenig überzeugender Weise Übergängen zwischen hoch-angeregten Rydberg-Termen zugeordnet worden.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Ergebnisse berichtet, welche zum Teil unter Verwendung von an N¹⁵ angereichertem NO aus Spektrogrammen des Schumanngebietes gewonnen worden sind. Sie gestatten eine eindeutige Entscheidung zugunsten der

*) TANAKA, briefl. Mitt., s. auch TANAKA, SEYA und MORI; TANAKA und SAI, „Science of Light“, Oct. 1951. (Japanisch mit englischem Résumé.) Diese Arbeiten berichten über weitere neu entdeckte NO-Systeme, deren Existenz jedoch den Verfassern fraglich scheint, vgl. auch ⁸⁾.

Existenz des $D^2\Sigma$ -Terms, bestätigen die Analyse des β' -Systems, deren Ergebnisse auch zur Deutung sichtbarer Banden verwendet werden können; ausserdem führten sie ein bisher unbekanntes Bandensystem zutage, das dem NO^+ -Ion angehören muss. Die beiläufige Beobachtung der Isotopieaufspaltungen in den im Schumanngebiet gelegenen N_2^+ -Banden erlaubt fernerhin die definitive Einordnung der Vibrationszustände des $C^2\Sigma$ -Terms von N_2^{+*}).

II. Experimentelles.

§ 2. Als Spektrograph diente das 1-m-Vakuumgitter (8,3 Å/mm), vor dessen Spaltrohr, mit einem Kugelschliff zum Zwecke der Justierung beweglich verbunden, das Entladungsrohr ähnlich dem von CHRÉTIEN¹⁵⁾ früher benützten angebracht war. Eine Flussspatlinse bildete die auf ca. 4 mm eingeschnürte Entladung (0,25 Amp., 50 Hz.) auf den Spalt ab und trennte gleichzeitig den Gasraum der Lichtquelle vom Vakuum ($< 10^{-3}$ mm Hg) des Spektrographenraumes ab.

Träger der Entladung war Helium von ca. 10 mm Hg Druck, das mittels einer Hg-Diffusionspumpe zirkulierte und mit gekühlter Aktivkohle wirksam gereinigt wurde. Unmittelbar vor der Entladungsstrecke wurde dem He in kleiner Menge NO-Gas aus einem Vorratsballon, ein Gemisch von N_2 und O_2 oder auch Luft durch ein fein regulierbares Nadelventil zugeführt. NO-Gas erwies sich zur intensiven Anregung der NO-Banden am günstigsten, passende Reinigung liess die leicht anregbaren CO-Banden praktisch verschwinden, auch das H_2 -Spektrum verschwand nach kurzer Zeit beim Zuleiten von NO zum Helium.

Vom an N^{15} angereicherten NO-Gas, das uns in lebenswürdiger Weise von Prof. CLUSIUS**) hergestellt worden war, stand nur eine kleine Menge zur Verfügung. Mit dem Ziel sparsamster Verwendung wurde dieses Gas kondensiert und durch eine geeignete Einstellung des Überdruckes der flüssigen Kühlluft wurde sein Dampfdruck nur wenig über dem Druck des Heliumgases gehalten.

Die NO-He-Lichtquelle hat sich als zweckmässig erwiesen. Störende Absorptionen blieben aus, sehr niedrige Partialdrucke des NO dienten der intensiven Anregung der Ionenspektren.

*) Siehe vorläufige Mitteilungen: P. BAER und E. MIESCHER, Nature **169**, 581 (1952); E. MIESCHER, Colloque internationale, Liège 1952, p. 137.

**) Herrn Prof. CLUSIUS, Direktor des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Zürich sei für die Überlassung des angereicherten Isotops N^{15} herzlich gedankt.

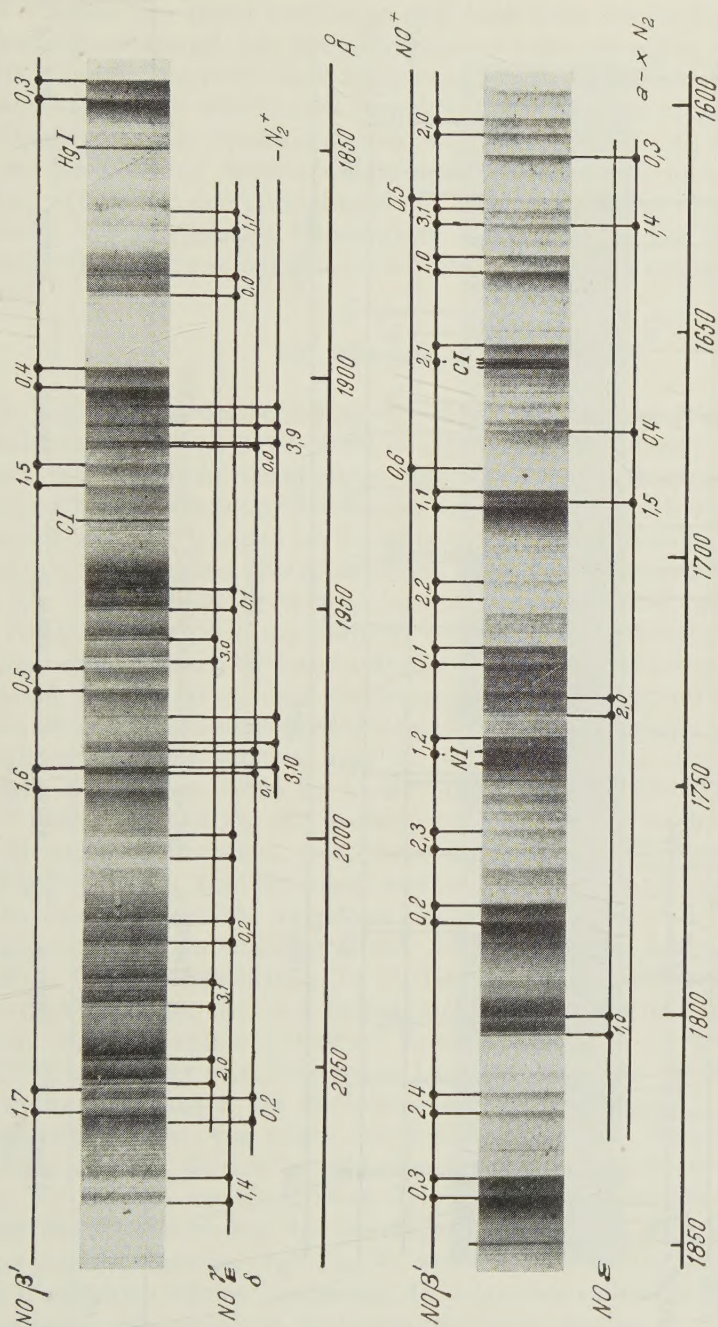
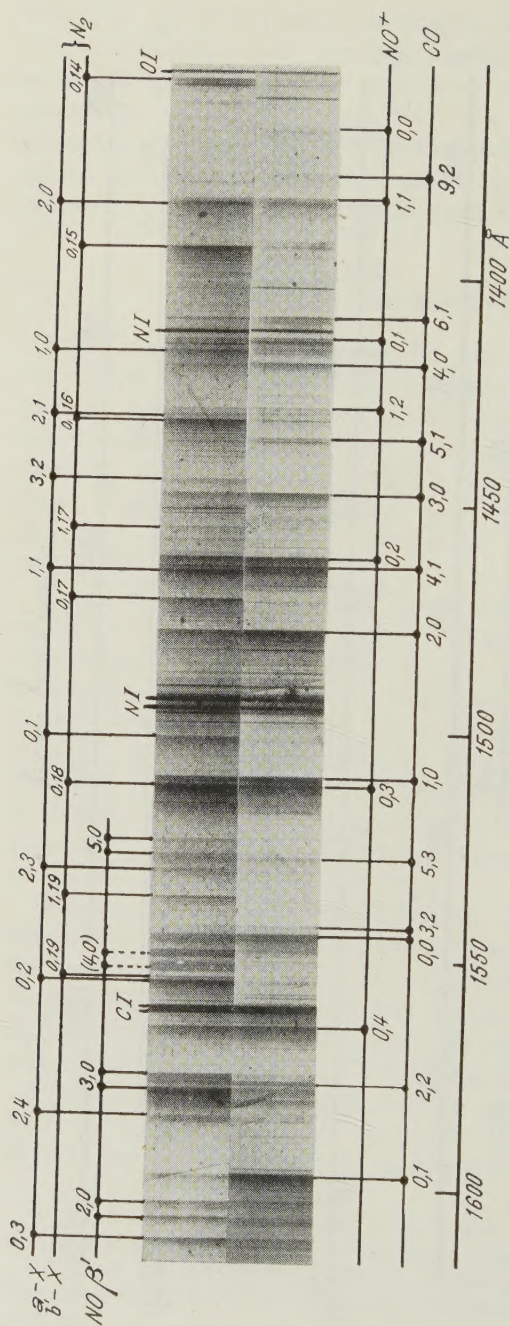


Fig. 2a. 2100-1600 Å.

Fig. 2b. 1600 – 1350 $\text{\AA}$.Tabelle 5. Schema der R-Kanten des A-X-Systems von NO^+ .

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6
0	73082 2337	70744,9 2310,8	68434,1 2277,3	66156,8 2247,6	63909,2 2210,9	61698,3 2180,9	59517,4
1	74644 2339	72304,5 2309,8	69994,7 1560,6				

QI-Platten von Ilford bewährten sich dank ihres feinen Kornes als Aufnahmematerial. Die Belichtungszeiten betrugen selten mehr als 10 Minuten, einer weiteren Steigerung stand die Zunahme der Schwärzung infolge erheblichen Streulichtes des Gitters entgegen. Die Spaltbreite des Spektrographen war in der Regel 0,01 mm. Bei der Ausmessung dienten als Bezugslinien N I-, O I- und C I-Linien, welche auf den Aufnahmen nie fehlen, und deren Wellenlängen¹⁶⁾ mit genügender Genauigkeit bekannt sind. Die Messgenauigkeit kann für scharf definierte Kanten mit 0,04 Å angegeben werden.

III. Resultate.

§ 3. Fig. 2a zeigt das sehr bandenreiche Spektrum der NO-He-Entladung im Gebiet 2100—1600 Å. Man erkennt darauf, nach kurzen Wellen abschattiert, einige intensive Doppel-Banden des γ - und ϵ -Systems, wesentlich schwächer auch Banden des δ -Systems. δ -Banden mit $v' > 0$ fehlen im Emissionsspektrum in Übereinstimmung mit den Angaben älterer Arbeiten. Die β -Banden liegen oberhalb des dargestellten Bereiches, dagegen tritt ein neues System (β') rotabschattierter Doppelbanden auf, deren Dublett-Abstand demjenigen der andern Systeme auffallend gleich ist. Die Intensität der neuen Banden ist geringer als diejenige der γ -Banden und etwa ebenso gross wie die Intensität der ϵ -Banden. Einige schwache nicht bezeichnete Kanten gehören zum 4. positiven System der CO-Banden; N₂-Banden treten im kurzwelligen Teil auf. Das Gebiet 1600—1350 Å ist auf Fig. 2b wiedergegeben, und zwar nach zwei verschiedenen Aufnahmen, von denen die obere die Fortsetzung der Fig. 2a bildet. Die Stickstoffbanden, insbesondere die b' -X-Banden zeigen deutlich aufgelöste Rotationsstruktur mit dem charakteristischen Intensitätswechsel. Auf der unteren Aufnahme desselben Gebietes erscheinen die N₂-Banden nur schwach, dafür stärker CO-Banden, die hier angeschrieben sind, und ein neues System einfacher rotabschattierter Kanten, die als A-X-System von NO⁺ bezeichnet sind. Wie schon LIEFSON bemerkte, bewirken ungewollte Änderungen der Entladungsbedingungen grosse Intensitätsschwankungen vor allem der b' -X-Banden im Stickstoffspektrum. Auf Fig. 2a sind ferner einige, hier fast linienhaft erscheinende N₂⁺-Banden markiert. Diese Banden können durch Verminderung der Konzentration des Zusatzgases im Helium wesentlich stärker angeregt werden (vgl. Fig. 4), wobei auch die NO⁺-Banden unter Umständen stärker erscheinen. Im folgenden sollen die Messergebnisse an den einzelnen Systemen mitgeteilt werden.

Tabelle 1.

Kanten des β' -Systems von NO

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
ν	I	Z	v', v''	beob. - ber.	$\Delta\nu^i$ beob.	$\Delta\nu^i$ ber.	ν	I	Z	v', v''	beob. - ber.
48536,4	3	d	1,7	-4,6			58026,5	7	d	0,1	+1,8
48547,2	2	c					58039,3	6	c		
48665,1	3	b		+1,7			58146,6	5	b		-0,5
48681,0	3	a					58159,5	7	a		
50251,3	5	d	1,6	+1,3			58510,7	1	d	2,2	-1,5
50267,2	2	c					58523,7	1	c		
50372,3	3	b		-0,1	+168	+169	58633,1	1	b		-1,5
50386,2	5	a			+171		58646,2	1	a		
50802,9	7	d	0,5	+0,1			59208,4	9	d	1,1	+0,2
50819,2	6	c					59220,3	5	c		
50926,6	4	b		+1,2			59329,2	7	b		-1,4
50940,6	7	a					59342,6	9	a		
51986,1	3	d	1,5	-0,4			60480,7	3	b	2,1	-0,6
51999,6	2	c					60493,1	7	a		
52109,9	2	b		+1,0			61080,6	5	d	1,0	-1,8
52121,3	3	a					61096,3	2	c		
52568,5	9	d	0,4	-1,4	+134	+132	61205,9	2	b		+1,1
52582,6	7	c					61215,6	5	a		
52689,5	5	b		0,0	+130	+132	61477,6	3	d	3,1	+0,7
52703,4	9	a			+132		61491,9	1	c		
54358,5	10	d	0,3	-0,3	+102	+102	61598,4	2	b		-0,9
54370,9	7	c			+104		61610,9	2	a		
54481,4	10	b		+0,2	+102	+102	62236,7	5	d	2,0	+3,6
54493,8	10	a			+101		62248,3	1	c		
54904	2	d	2,4	+3			62355,8	3	b		+0,3
54921	2	c					62368,6	5	a		
55022	2	b		-2			63351,7	4	d	3,0	+0,6
55036	2	a					63365,3	3	c		
56173,5	10	d	0,2	-4,5	+74	+71	63474,7	1	b		+1,2
56184,2	7	c					63486,8	2	a		
56299,6	7	b		-0,8	+72	+71	64414,7	3	M	(4,0)	
56313,0	10	a			+73		64468,7				
56696,1	1	d	2,3	+3,1			64547,4				
56708,0	1	c					64603,2	3	M		
56815,0	1	b		-0,4			65489	1	d	5,0	0
56829,8	1	a					65503	1	c		
57483,5	5	b	1,2	-0,4			65615	1	b		+4
57497,4	7	a					65633	1	a		

 ν = Wellenzahl in cm^{-1} . Z = Zweig (a, b, c, d sind für einen ${}^2\Sigma^-2\Pi$ -Übergang die Kanten der ${}^sR_{21}, R_1, R_2, Q_2$ -Zweige). I = Intensität. M = beidseitig scharf begrenzte Bande. $\Delta\nu^i$ = Isotopieaufspaltung $\text{N}^{15}\text{O}-\text{N}^{14}\text{O}$ in cm^{-1} .

NO.

§ 4. *β'-System.* Die *β'*-Banden, deren Wellenzahlen und Einordnung Tabelle 1 enthält, liegen im Gebiet 2050—1500 Å und schliessen somit an das Gebiet der *γ*-, *ε*- und *δ*-Banden an, denen sie sich zum Teil noch überlagern. Vom umgekehrten Verlauf der Abschattierung abgesehen gleicht ihre Struktur auffallend der Struktur der *γ*- und *ε*-Banden; die Auflösung genügt jedoch nicht zur Vornahme einer Rotationsanalyse, vielmehr können für jede Bande nur 4 Kanten (in Tabelle 1 mit *a*, *b*, *c* und *d* bezeichnet) angegeben werden. Tabelle 2 gibt das Vibrationsschema für die *b*- und *d*-Kanten. Dieselben lassen sich durch die Formel

$$\nu = \begin{cases} 60364,8 \\ 60242,4 \end{cases} + 1216,2 (v' + \frac{1}{2}) - 16,37 (v' + \frac{1}{2})^2 \\ - 1901,8 (v'' - \frac{1}{2}) + 13,77 (v'' - \frac{1}{2})^2$$

darstellen, wobei sich die in Kolonne 5 der Tabelle 1 enthaltenen Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Wellenzahlen ergeben. Kolonne 6 und 7 geben weiter die beobachteten und die nach der Formel

$$\Delta \nu^i = \nu^i - \nu = (\varrho - 1) [\omega_e' (v' + \frac{1}{2}) - \omega_e'' (v'' + \frac{1}{2})] \\ - (\varrho^2 - 1) [\omega_e' x_e' (v' + \frac{1}{2})^2 - \omega_e'' x_e'' (v'' + \frac{1}{2})^2]$$

$$\varrho = \sqrt{\frac{\mu(\text{N}^{14}\text{O})}{\mu(\text{N}^{15}\text{O})}} = 0,98213.$$

berechneten Isotopieaufspaltungen (N¹⁵O—N¹⁴O) und sichern zufolge der guten Übereinstimmung eindeutig die Zuordnung der Quantenzahlen.

Die Schwingungskonstanten des unteren Zustandes stimmen nahezu überein mit den von GILLETTE und EYSTER¹⁷⁾ aus Rotations-schwingungsbanden für den Grundzustand X²Π des NO-Moleküls berechneten Werten $\omega_e = 1903,8$ und $\omega_e x_e = 13,97 \text{ cm}^{-1}$. Ebenso deckt sich der Wert der Dublettaufspaltung nahezu mit der Aufspaltung des X²Π-Terms von 121,1 cm⁻¹. Das System führt also zum Grundzustand von NO; am Ort der (0,0)-Bande, die im Emissionsspektrum, wohl zufolge Selbstumkehr, auffallend schwach ist, gibt tatsächlich schon LEIFSON ein Absorptionsmaximum an, auch TANAKA, SEYA und MORI*) finden neuerdings das *β'*-System im Absorptionsspektrum von NO-Gas.

*) Siehe Anmerkung S. 93.

Tabelle 2. Schema der b - und d -Kanten des β' -Systems von NO.

v'	v''	0	1	2	3	4	5	6	7
0			58146,6 120,1 58026,5	1847,0 1833,0 56299,6 56173,5	1818,2 1815,0 54481,4 54358,5	1791,9 1790,0 52689,5 52568,5	1762,9 1765,6 50926,6 50802,9		
1			1182,6 1181,9 61205,9 125,3 61080,6	1876,7 1872,2 59329,2 120,8 59208,4	1183,9 1149,6 57483,5 V 1149,6	V V 56815,0 118,9 56696,1	1183,3 1183,2 52109,9 123,8 51986,1	1737,6 1707,2 50372,3 121,0 50251,3	1784,8 1714,9 48665,1 128,7 48536,4
2			1118,9 1115,0 62355,8 119,1 62236,7	1875,1 1876,3 60480,7 V 1117,7	58633,1 122,4 58510,7	1818,1 1814,6			
3			1084 1084 63474,7 123,0 63351,7	1876,3 1874,1 61598,4 120,8 61477,6					
4			(64559) (64436)						
5			1056 1053 65615 126 65489						

v = verdeckt.

Das obere Niveau des β' -Systems ist in Fig. 1 mit B' bezeichnet worden. Eine Dublettaufspaltung dieses Terms kann den Kantennmessungen nicht entnommen werden, sie müsste jedenfalls kleiner als 1 cm^{-1} sein. Das B' -Niveau liegt nur wenig (264 cm^{-1}) tiefer als der von FEAST¹³⁾ gefundene $E^2\Sigma^+$ -Term, von diesem unterscheidet es sich aber durch wesentlich vergrößerten Kernabstand. Merkwürdigerweise fehlen Emissionsbanden, welche dem Übergang

Tabelle 3.

Isotopieaufspaltung im γ - und ε -System.

1		2	3	4		5	
Kanten von N ¹⁴ O			$\Delta\nu^i$ beob.	γ -System		ε -System	
Z	λ (Å)			v', v''	$\Delta\nu^i$ ber.	v', v''	$\Delta\nu^i$ ber.
$^0P_{12}$	2155,6	− 43					
P_2	2154,3	− 45		1,0	− 46		
P_1	2149,7	− 45					
Q_1	2148,7	− 41					
$^0P_{12}$	2053,5	− 85					
P_2	2052,4	− 87		2,0	− 86		
P_1	2048,2	− 86					
Q_1	2047,3	− 88					
$^0P_{12}$	2023,1	+ 60					
P_2	2022,2	+ 61		4,2	− 98	0,2	+ 61
P_1	2018,1	+ 60					
Q_1	2017,4	+ 61					
$^0P_{12}$	1950,2	+ 31					
P_2	1949,4	+ 29		4,1	− 130	0,1	+ 29
P_1	1945,7	v					
Q_1	1944,9	v					
$^0P_{12}$	1881,7	0					
P_2	1880,9	0		4,0	− 163	0,0	− 4
P_1	1877,2	0					
Q_1	1876,7	0					
$^0P_{12}$	1804,2	− 44					
P_2	1803,4	− 43		5,0	− 201	1,0	− 44
P_1	1800,1	− 44					
Q_1	1799,4	− 44					

 $\Delta\nu^i$ = Isotopieverschiebung N¹⁵O—N¹⁴O in cm^{-1} . v = N¹⁵O-Kanten verdeckt.

$E-X$ entsprechen würden, vollständig, was nur durch den Unterschied in der Anregungsmethode erklärt werden kann.

An der Stelle, wo die (4,0)-Bande liegen müsste, beobachtet man (s. Fig. 2b) ein Dublett von 2 beidseitig scharf begrenzten Bändern, die keine Struktur erkennen lassen, und deren kurzwellige Kanten nicht in das Schema der Tabelle 2 passen. In Tabelle 2 sind deshalb in Klammern berechnete Werte eingesetzt. Die Erscheinung könnte auf ein scharfes Abbrechen der Bandenzweige in der etwas gestörten (4,0)-Bande hinweisen und als Prädissoziation gedeutet werden; möglicherweise handelt es sich auch um die Emission von einem höheren, noch unbekannten NO-Term.

§ 5. *Isotopierverschiebungen der ϵ -Banden.* Fig. 3 zeigt stark vergrößert die (0,1)-, (0,0)- und (1,0)-Bande des ϵ -Systems, oben nach

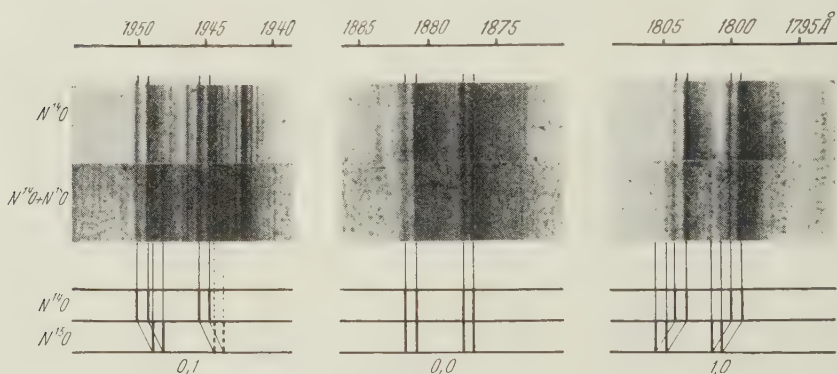


Fig. 3.

Isotopieaufspaltungen NO ϵ -System.

einer Aufnahme mit gewöhnlichem NO, unten mit dem an N^{15} angereicherten NO-Gas. Man erkennt daran unmittelbar, dass die $N^{15}O$ -Kanten in der (0,1)- und (1,0)-Bande gegensinnig verschoben sind, während an der (0,0)-Bande keine Isotopenkanten auftreten. Tabelle 3 enthält die Messwerte der Isotopieeffekte unter Einschluss von Angaben für γ -Banden, ferner die berechneten Isotopieaufspaltungen, und zwar in Kolonne 4 für die HERZBERG-MUNDIESCHE Deutung der γ - und ϵ -Banden als ein einziges System und in Kolonne 5 als getrennte Systeme. Die ausgezeichnete quantitative Übereinstimmung für den letzteren Fall beweist eindeutig, dass die ϵ -Banden ein besonderes System bilden und sichert damit endgültig die Existenz des $D^2\Sigma^+$ -Terms von NO.

NO⁺.

§ 6. *A—X-System.* Wie schon § 3 erwähnt und wie auf Fig. 2 ersichtlich ist, tritt im Bereich 1700—1350 Å ein bisher unbekanntes System einfacher rotabschattierter Banden auf, deren Wellenlängen und Einordnung Tabelle 4 enthält. Ihre Intensität ist in den Spektren, welche die N₂-Banden extrem unterschiedlich zeigen (s. Fig. 2b), praktisch dieselbe; Zusatz von sehr wenig NO zur He-Entladung ist für ihre Ausbildung günstig, wobei (s. § 7) auch die N₂⁺-Banden besonders stark erscheinen. Es muss angenommen werden, dass dieses Bandensystem dem NO⁺-Ion angehört, von dem bisher kein Spektrum bekannt gewesen ist. Die Einordnung in ein Vibrationschema (Tab. 5)*) stützt sich entscheidend auf die beobachteten Isotopieaufspaltungen, wie sie Kolonne 6 der Tabelle 4 enthält, und liefert folgende Konstanten

$$\begin{aligned}\omega_e'' &= 2371,7 \text{ cm}^{-1} & \omega_e'' x_e'' &= 15,8 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta G_{\frac{1}{2}}' &= 1560 \text{ cm}^{-1} & v_{0,0} &= 73082 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

In Tabelle 4 sind mit diesen Konstanten die Isotopieaufspaltungen berechnet, wobei, da es sich allein um (0, *v*'')-Banden handelt, die

Tabelle 4.
Kanten des A—X-Systems von NO⁺.

1	2	3	4	5	6	7	8
λ Å	ν	I	Z	v', v''	$\Delta\nu^i$ beob.	$\Delta\nu^i$ (NO) ber.	$\Delta\nu^i$ (N ₂) ber.
1680,5	59505	1	<i>Q</i>	0,6			
1680,18	59517,4	2	<i>R</i>				
1621,1	61687	2	<i>Q</i>	0,5			
1620,79	61698,3	3	<i>R</i>		+ 201	+ 202	+ 190
1564,72	63909,2	4	<i>R</i>	0,4	<i>v</i>		
1511,56	66156,8	5	<i>R</i>	0,3	+ 127	+ 127	+ 120
1461,5	68424	4	<i>Q</i>	0,2			
1461,26	68434,1	5	<i>R</i>		+ 89	+ 88	+ 83
1428,68	69994,7	2	<i>R</i>	1,2			
1413,53	70744,9	2	<i>R</i>	0,1			
1383,04	72304,5	2	<i>R</i>	1,1			
1368,3	73082	1	<i>R</i>	0,0			
1339,7	74644	0	<i>R</i>	1,0			

v = Isotopenkante verdeckt.

$\Delta\nu^i$ (NO) = Isotopieaufspaltung N¹⁵O—N¹⁴O.

$\Delta\nu^i$ (N₂) = Isotopieaufspaltung N¹⁴N¹⁵—N₂¹⁴.

*) Siehe S. 96.

mangelnde Kenntnis des $\omega'_e x'_e$ -Wertes ohne Bedeutung ist. Die Berechnung erfolgte einerseits mit $\varrho = 0,98213$ für $N^{14}O-N^{15}O$ (Kolonne 7) anderseits mit $\varrho = 0,98325$ für $N_2^{14}-N^{14}N^{15}$ (Kolonne 8). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist für die erstere Annahme vollkommen. Gegen die Zuordnung des neuen Bandensystems zum N_2 -Molekül spricht auch die Tatsache, dass das Intensitätsverhältnis im beobachteten Isotopiedublett dem massenspektrometrisch*) an der verwendeten NO-Gasprobe ge-

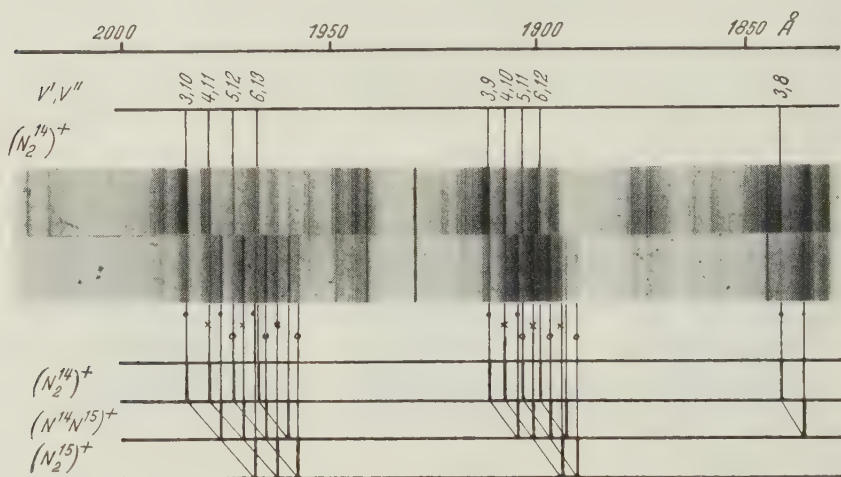


Fig. 4.

Isotopieaufspaltungen C—X-System von N_2^+ .

messenen Verhältnis $N^{14}:N^{15} = 1:0,6$ entspricht, während für dieses Häufigkeitsverhältnis im N_2 -Spektrum ein Isotopietriplett mit dem Intensitätsverhältnis $1:1,2:0,4$ erwartet werden müsste, wie es tatsächlich auch an den N_2^+ -Banden auf derselben Aufnahme beobachtet wird (s. § 7). Auch ist ein Intensitätswechsel in der Rotationsstruktur, die stellenweise aufgelöst ist, nicht zu erkennen. Die fast exakte Übereinstimmung der Schwingungsfrequenz ω'_e mit der Frequenz des $A^2\Sigma$ -Zustandes des NO-Moleküls muss als zufällig angenommen werden (s. jedoch § 8), da dieser $A^2\Sigma$ -Term bereits 44000 cm^{-1} über dem Grundzustand liegt, und es als sehr unwahrscheinlich erscheint, dass hoch über der Dissoziationsgrenze des

*) Herrn Dr. P. BAERTSCHI (Physikal.-Chem. Institut, Basel) danken wir für diese Bestimmung.

Moleküls, in einem Gebiet, wo die Prädissoziationsmöglichkeiten sehr gross sind, ein isoliertes Niveau zur Emission angeregt wird.

N₂⁺.

§ 7. Im Spektrum, welches mit der an N¹⁵O angereicherten Gasprobe gewonnen wurde, treten, wie Fig. 4 zeigt, sehr stark die im Gebiet 2000—1800 Å gelegenen C—X-Banden des N₂⁺-Ions in Erscheinung die von WATSON und KOONTZ¹⁸⁾ erstmals beobachtet und als C²Σ_u—X²Σ_g-Übergang eingeordnet worden sind. SETLOW¹⁹⁾ hat später, um die Intensitätsverteilung besser mit dem Franck-Condon-Prinzip in Einklang zu bringen, vorgeschlagen, die Numerierung der Schwingungsniveaus im angeregten Zustand um 5 Einheiten zu verschieben. Die Anregung der Schwingung im oberen Zustand ist stark anomal, das Niveau $v' = 3$ der SETLowschen Zählung ist sowohl bei WATSON und KOONTZ wie auch auf der eigenen Aufnahme (s. Fig. 4) stark bevorzugt besetzt, was nach SETLOW als Folge einer Resonanz in Stössen zweiter Art zwischen He-Ionen und N₂-Molekülen zu verstehen ist. DOUGLAS²⁰⁾ hat neuerdings darauf hingewiesen, dass diese anomale Population auch

Tabelle 6.

Isotopenverschiebungen im C—X-System von N₂⁺.

1	2		3			4	
Kanten von (N ₂ ¹⁴) ⁺	Beobachtete Werte		Berechnete Werte				
			Analyse nach SETLOW			Analyse nach WATSON-KOONTZ	
λ (Å)	Δ <i>v</i> ^{<i>i</i>}	Δ <i>v</i> ^{<i>ii</i>}	<i>v</i> ['] , <i>v</i> ^{''}	Δ <i>v</i> ^{<i>i</i>}	Δ <i>v</i> ^{<i>ii</i>}	<i>v</i> ['] , <i>v</i> ^{''}	Δ <i>v</i> ^{<i>i</i>}
1984,7	+ 210	+ 417	3,10	+ 210	+ 424	8,10	+ 42
1979,2	+ 203	+ 408	4,11	+ 203	+ 410	9,11	+ 37
1973,4	+ 192	+ 393	5,12	+ 196	+ 396	10,12	+ 31
1967,8	+ 189		6,13	+ 189		11,13	+ 24
1913,5	+ 182		3,9	+ 184		8,9	+ 17
1909,6	+ 174	+ 355	4,10	+ 178	+ 361	9,10	+ 13
1905,7	+ 169	+ 346	5,11	+ 173	+ 350	10,11	+ 8
1901,8	+ 168		6,12	+ 167		11,12	+ 2
1846,2	+ 155		3,8	+ 157		8,8	- 10

$$\Delta v^i = \nu(\text{N}^{14}\text{N}^{15})^+ - \nu(\text{N}_2^{14})^+ \text{ in cm}^{-1}. \quad \Delta v^{ii} = \nu(\text{N}_2^{15})^+ - \nu(\text{N}_2^{14})^+ \text{ in cm}^{-1}.$$

durch einen Prozess inverser Prädissoziation beim Stoss zwischen einem Stickstoffatom und -ion gedeutet werden könnte.

Die Beobachtungen der Isotopenkanten im $C-X$ -System von N_2^+ bestätigen, wie Tabelle 6 zeigt, die Numerierung nach SETLOW im angeregten Zustand und bestimmen damit die Lage des C -Terms definitiv. Die berechneten Aufspaltungen der Isotopentriplette stimmen im Falle der SETLOWSCHEN Analyse (Kolonne 3) innerhalb der Messfehler mit den beobachteten überein, während sich nach WATSON-KOONTZ (Kolonne 4) unmögliche Abweichungen ergäben. Nachdem somit die Einordnung dieser Banden festgelegt ist, sind auf Grund der von WATSON und KOONTZ gegebenen Wellenzahlen die Konstanten des C -Terms berechnet worden. Es ergibt sich

$$C^2\Sigma_u^+ : \quad \nu_e = 64619,5 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_e = 2064,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\qquad \qquad \qquad \omega_e x_e = 7,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\qquad \qquad \qquad \omega_e y_e = -0,56 \text{ cm}^{-1}$$

Der $C^2\Sigma_u$ -Term muss ein ungerader Term sein, da er mit dem Grundzustande $X^2\Sigma_g$ kombiniert. Die Kombination mit dem $A^2\Pi_g$ -Term, den MEINEL²¹⁾ u. a. vor kurzem auffinden konnten, ist dagegen verboten, tatsächlich kann auch an der Stelle $\nu = 59750 \text{ cm}^{-1}$, wo etwa die (3,0)-Bande des $C-A$ -Systems liegen müsste, auf den Aufnahmen nichts gefunden werden.

IV. Diskussion der Resultate.

NO.

§ 8. Da eine Feinstrukturanalyse der β' -Banden an Hand der vorliegenden Aufnahmen nicht ausgeführt werden kann, bleibt zunächst unbestimmt, ob das neugefundene B' -Niveau des NO-Moleküls ein $^2\Pi$ - oder $^2\Sigma$ -Term ist. Eine Dubletttaufspaltung ist nicht messbar; die schon oben betonte Ähnlichkeit der Struktur der β' -Banden mit den γ - und ε -Banden spricht für $^2\Sigma$, dagegen sind theoretisch für die erste angeregte Konfiguration

$$\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 (v\pi)^2$$

des NO-Moleküls neben dem bekannten $B^2\Pi$ -Term der β -Banden zwei weitere $^2\Pi$ -Terme zu erwarten, mit ebenfalls gegenüber dem Grundzustand gelockerter Bindung und grösserem Kernabstand, wie es für den B' -Term zutreffen würde (vgl. MULLIKEN¹⁰⁾). Dasselbe würde aber auch gelten für einen $^2\Sigma$ -Term der Konfiguration

$$\dots (x\sigma) (w\pi)^4 (v\pi)^2,$$

welche ebenfalls zwei lockernde Elektronen enthält und energetisch höher liegen dürfte, da für grosse Kernabstände ein $x\sigma$ -Elektron merklich stärker als ein $w\pi$ -Elektron gebunden ist (vgl. HERZBERG²²). Da die Potentialkurven der beiden Terme $B^2\Sigma^+$ und B' sich kreuzen (s. Fig. 1), müssen sie von verschiedener Rasse sein, also muss der B' -Term als $^2\Sigma^-$ -Term angenommen werden.

Dafür, dass die beiden Terme B und B' zu verschiedenen Konfigurationen gehören, spricht die Tatsache, dass die von GRILLET und DUFFIEUX²³) und später von TANAKA und OGAWA¹⁴) wieder

Tabelle 7.

Schema der Q -Kanten des $B'-B$ -Systems von NO.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	—				
1	15695 36 15731 1154 1152 1021	15828			
2	34 1021 16849 16883 1117 1126 1021	34 1021 15862 1117 1119 994	15951		
3	43 1028 18009	36 988 16945 16981	42 15993		
4	—	1006 19090	995 18084	980 17089	16109
5			35 994 18119	36 980 17125	36 16145

vermessenen Banden im sichtbaren Spektralgebiet zwanglos als Übergang $B'^2\Sigma^- - B^2\Pi$ gedeutet werden können, worauf schon in einer früheren Mitteilung hingewiesen worden ist⁹). Sie sind violett abgeschattigt, wie man nach der BIRGE-MECKESchen Regel $r^2\omega = \text{konst.}$ erwartet, da ω im B' -Term ca. 20% grösser als im B -Term ist. Sie weisen P- und Q-Kanten auf, wie es für einen $\Sigma - \Pi$ -Übergang zu erwarten ist und ihre Dublettaufspaltung stimmt ungefähr mit der Dublettaufspaltung des $B^2\Pi$ -Terms überein. In Tabelle 7

sind 10 der 11 von TANAKA und OGAWA angegebenen Dublettbanden in ein Kantenschema zusammengefasst, aus dem sich die Konstanten berechnen, die in Tabelle 8 den entsprechenden Werten der B - und B' -Terme gegenübergestellt sind. Die vorgeschlagene Deutung dieser Banden erscheint jedenfalls viel plausibler als der wenig

Tabelle 8.

Vibrationskonstanten des $B'-B$ -Systems von NO (cm^{-1}).

1	2	3
	Analyse des $B'-B$ -Systems	Konstanten des B' - und B -Terms
$\nu_e^*)$	14425	14418
$\Delta\nu$	36	29
ω_e'	1216	1216,2
$\omega_e' x_e'$	16,1	16,4
ω_e''	1036,4	$\left\{ \begin{array}{l} 1038,4 \text{ } (^2\Pi_{3/2}) \\ 1037,0 \text{ } (^2\Pi_{1/2}) \end{array} \right.$
$\omega_e'' x_e''$	7,6	7,6

*) Längerwellige Dublett Komponente.

$\Delta\nu$ = Dublettaufspaltung.

überzeugende Versuch von TANAKA und OGAWA, dieselben hochangeregten Rydbergtermen zuzuschreiben.

NO⁺.

§ 9. Aus der Grundkonfiguration

$$\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4 v\pi \quad {}^2\Pi$$

des NO-Moleküls erhält man, da zweifellos das wenig gebundene $v\pi$ -Elektron bei der Ionisation verloren geht, für das NO⁺-Ion im Grundzustand

$$\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4 \quad {}^1\Sigma^+$$

also lauter abgeschlossene Schalen wie für die analogen Moleküle N₂, CO und BF, welche ebenfalls 14 Elektronen enthalten. Die Abtrennung des lockernden $v\pi$ -Elektrons äussert sich in einer erheblichen Zunahme der Schwingungsfrequenz von $\omega_e = 1904 \text{ cm}^{-1}$ (NO) auf 2372 cm^{-1} (NO⁺). Es wurde schon in § 6 auf die nahe Übereinstimmung der NO⁺-Grundfrequenz mit der Schwingungsfrequenz

des $A^2\Sigma$ -Terms (2371 cm^{-1}) von NO hingewiesen, die ihrerseits mit der Frequenz des höher gelegenen $E^2\Sigma$ -Zustandes (2374 cm^{-1}) fast identisch ist. Da diese angeregten $^2\Sigma$ -Terme nach MULLIKEN¹⁰⁾ aus der Anregung des $v\pi$ - in ein an der Bindung kaum beteiligtes σ -Elektron entstehen, ist diese empirische Feststellung verständlich. ROSEN²⁴⁾ hat aus ähnlichen Überlegungen durch Extrapolation der Rydbergserien von NO-Termen eine NO⁺-Grundfrequenz ähnlicher Grösse vorausgesagt.

In der Konfiguration der ersten Anregungsstufe wird auch beim NO⁺ wie bei den isoelektronischen Molekülen wieder ein $v\pi$ -Elektron auftreten, also eine starke Lockerung der Bindung bewirken. Das trifft für den Term A ($\omega' = 1590\text{ cm}^{-1}$) augenscheinlich zu. Man wird nicht fehlgehen, wenn man den oberen Zustand der neuen Banden als $^1\Pi$ -Term und das System als $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ -Übergang identifiziert in völliger Analogie zu den Verhältnissen im N₂-, CO- und BF-Termschema.

Die lineare Extrapolation der Grundschwingungsquanten ergibt für die Dissoziationsenergie einen Wert $D''(\text{NO}^+) = 10,9\text{ eV}$, der als obere Grenze betrachtet werden muss. Für den Dissoziationsprozess $\text{NO}^+ \rightarrow \text{N} + \text{O}^+$ lässt sich $D(\text{NO}^+)$ mit Hilfe der bekannten Ionisationsenergien $I(\text{NO}) = 9,4\text{ eV}$ ²⁵⁾ und $I(\text{O}) = 13,6\text{ eV}$ nach der Gleichung $D(\text{NO}^+) = D(\text{NO}) + I(\text{O}) - I(\text{NO})$ berechnen. Man erhält 9,5 bzw. 10,7 eV, je nachdem man für $D(\text{NO})$ den HERZBERGSchen Wert 5,3 eV oder den GAYDONSchen 6,5 eV benutzt. Beide sind mit dem extrapolierten Wert verträglich.

Herrn Prof. Dr. E. MIESCHER, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich für seine wertvollen Ratschläge und seine Hilfe herzlich danken.

Basel, Physikalisches Institut.

Literatur.

- 1) Y. TANAKA, Journ. Sci. Res. Inst., Tokio **43**, 160 (1949).
- 2) G. P. KUIPER, The Atmospheres of the Earth and Planets (1952).
- 3) E. DURAND, J. J. OBERLY und R. TOUSEY, Astrophys. J. **109**, 1 (1949).
- 4) G. HERZBERG und L. G. MUNDIE, J. Chem. Phys. **8**, 263 (1940).
- 5) A. G. GAYDON, Proc. Phys. Soc. London **56**, 95 und 160 (1944).
- 6) P. MIGEOTTE und B. ROSEN, Bull. Soc. roy. d. Sci. de Liège 1945: p. 40 und 49; 1950: p. 343.
- 7) L. GERÖ, R. SCHMID und F. K. SZILY, Physica **11**, 144 (1944).
- 8) Y. TANAKA, Technical Report, Chicago 1952, Office of Naval Research, Contract N6ori-20, T. O. IX, NR 019101.
- 9) P. BAER und E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **24**, 331 (1951).

- ¹⁰⁾ R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.* **4**, 1 (1932).
 - ¹¹⁾ H. J. BERNSTEIN und G. HERZBERG, *J. Chem. Phys.* **15**, 77 (1947).
 - ¹²⁾ P. SWINGS, *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 164 (1951).
 - ¹³⁾ M. W. FEAST, *Canad. J. Res. A* **28**, 488 (1950).
 - ¹⁴⁾ Y. TANAKA und M. OGAWA, *Journ. Sci. Res. Inst. Tokio* **44**, No. 1208 (1949).
 - ¹⁵⁾ M. CHRÉTIEN, *Helv. Phys. Acta* **23**, 259 (1950).
 - ¹⁶⁾ J. C. BOYCE et K. A. ROBINSON, *J. Opt. Soc. Am.* **26**, 133 (1936).
 - ¹⁷⁾ R. H. GILLETTE und E. H. EYSTER, *Phys. Rev.* **56**, 1113 (1939).
 - ¹⁸⁾ W. W. WATSON und P. G. KOONTZ, *Phys. Rev.* **46**, 32 (1934).
 - ¹⁹⁾ R. B. SETLOW, *Phys. Rev.* **74**, 153 (1948).
 - ²⁰⁾ A. E. DOUGLAS, *Canad. J. Phys.* **30**, 302 (1952).
 - ²¹⁾ A. B. MEINEL, *Astrophys. J.* **114**, 431 (1951).
 - ²²⁾ G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules* (1950), p. 346.
 - ²³⁾ L. GRILLET und M. DUFFIEUX, *C. R. Paris*, **201**, 1338 (1935).
 - ²⁴⁾ B. ROSEN, *Tabl. d. const. et donnés num.* Vol. 4 (1951).
 - ²⁵⁾ H. D. HAGSTRUM, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 185 (1951).
-

CURRICULUM VITAE.

Am 25. März 1924 wurde ich, PAUL BAER, heimatberechtigt in Zürich und Vordemwald (Aargau), als Sohn des Paul Baer, Elektroingenieur, und der Anna, geb. Kubli, in Zürich-Oerlikon geboren.

Von 1939–1943 besuchte ich die kantonale Oberrealschule in Zürich, wo ich im Herbst 1943 die Maturitätsprüfung Typus C bestand. Nach einjährigem Medizinstudium an der Universität Zürich trat ich an die Eidg. Technische Hochschule in Zürich über, wo ich 1950, nach dem Tode meines Vaters, die Diplomprüfung in Physik bestand. Darauf zog ich nach Basel, wo ich gegenwärtig Assistent an der Physikalischen Anstalt der Universität Basel bei Herrn Prof. Dr. E. Miescher bin.

Im Sommer 1950 begann ich die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Miescher.

Während meines Studiums in Zürich besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten: G. Busch, H. Favre, F. Fischer, H. Hopf, W. Pauli, A. Pfluger, W. Saxer, R. Sängler, P. Scherrer, E. Stiefel, F. Tank, W. D. Treadwell, G. Wentzel, H. Ziegler. In Basel hatte ich Gelegenheit, Vorlesungen der Dozenten E. Baldinger, M. Fierz, P. Huber und E. Miescher zu hören.

